

公開特許公報

昭52—134658

| | | | | |
|-------------------------|------|---------------|---------|-----------------------|
| ⑪Int. Cl ² . | 識別記号 | ⑫日本分類 | 庁内整理番号 | ⑬公開 昭和52年(1977)11月11日 |
| C 08 L 25/08 | | 25(1) C 318.3 | 7144—48 | |
| C 08 F 2/24 | | 25(1) A 121 | 6358—48 | 発明の数 2 |
| C 08 F 212/08 | | 26(3) C 311 | 7342—45 | 審査請求 未請求 |
| C 08 J 3/00 | | 26(3) C 162.2 | 7455—45 | |
| C 08 L 51/00 // | | 26(3) A 151 | 7342—45 | |
| (C 08 F 212/08 | | | | (全 5 頁) |
| C 08 F 222/02) | | | | |

⑭高分子水性組成物及びその製造法

⑮発明者 杉山巖

神戸市北区ひよどり台3—2—
7—103

⑯特 願 昭51—51317

⑰出 願 昭51(1976)5月7日

⑱出 願 人 星光化学工業株式会社

⑲発明者 山田秀人

明石市立石1—1—1

明石市朝霧町2—3—14

⑳代理人 吉井典

明 細 書

発明の名称 高分子水性組成物及びその製造法

特許請求の範囲

1. (a)マレイン酸モノ—(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)エステル又はマレイン酸モノ—(ポリオキシエチレンアルキルフエニルエーテル)エステルのアンモニウム塩、アミン塩又はアルカリ金属塩と、(b)スチレンを主成分とするビニル単量体の重合物と、(c)前記の(a)とスチレンとのグラフト重合物と、(d)水性媒体とからなる高分子水性組成物。
2. マレイン酸モノ—(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)エステル又はマレイン酸モノ—(ポリオキシエチレンアルキルフエニルエーテル)エステルのアンモニウム塩、アミン塩又はアルカリ金属塩を主成分とする乳化剤を用い、水性媒体中でスチレンを主成分とするビニル単量体をラジカル乳化重合して成る高分子水性組成物の製

造法。

発明の詳細な説明

本発明は特に水性印刷インキ、水性クリヤーコーティング剤の用途に適した高分子水性組成物に関する。

最近、印刷インキ、クリヤーコーティング剤の分野では、公害問題に関連して従来の溶剤タイプから水性タイプへの転換に努力が払われている。水性タイプのうち水溶液型のものは、高速印刷における機械的安定性、アルコール希釈性にすぐれているが、乾燥性(耐ブロッキング性)、耐水性が不良である。一方、エマルジョン型のものは乾燥性、耐水性はすぐれているけれども、機械的安定性、アルコール希釈性が不良である。結局従来は当該分野で水性タイプとして充分満足し得るものは無かつたのである。ここで、アルコール希釈性について説明すると、当該分野においてアルコール希釈性が必要である理由は、アルコール添加に

より乾燥性が増すと共に造膜性が向上し、光沢、転移性も良好になつて、所謂「泳ぎ」現象を防止することができるからに外ならない。従つて、当該分野においてはアルコール添加により、これら諸効果をあげることが技術的常套手段とされている。しかして一般にエマルジョンはアルコール添加に対し極めて不安定で、凝固、ゲル化若しくは増粘を来す等アルコール稀釈性を欠くのが普通である。本発明は水性印刷インキ、水性クリヤーコーティング剤等の用途に用いて充分満足し得る高分子水性組成物を提供せんとするものである。

すなわち、本発明者は上記の点に鑑み鋭意研究の結果、マレイン酸モノ-（ポリオキシエチレンアルキルエーテル）エステルまたはマレイン酸モノ-（ポリオキシエチレンアルキルフェニル）^{エーテル}エステルのアンモニウム塩、アミン塩、又はアルカリ金属塩を主成分とする乳化剤を用い、水性媒体中で、スチレンを主成分とするビニル単量体をラ

ジカル乳化重合して成る高分子水性組成物が本発明の目的を極めて良く満足せしめるものであることを確認した。上記乳化剤は、ノニオン性乳化剤として種々の商品名で市販、汎用されているポリオキシエチレンアルキルエーテル又はポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルと、無水マレイン酸との等モル反応により得られるマレイン酸半エステルを、アンモニア、アミン類、苛性アルカリ等で中和することにより簡単に得られるものである。その構造から容易に類推できるようにすぐれた乳化力を有することは勿論であるが、不飽和と二重結合、特にマレイン酸構造単位を有することが特徴である。このマレイン酸構造単位はスチレンとの共重合性が顕著であり、ラジカル乳化重合に際してスチレンは容易に乳化剤にグラフト重合する。

つまり、本発明の高分子水性組成物は、(a)マレイン酸モノ-（ポリオキシエチレンアルキルエー

テル）エステル又はマレイン酸モノ-（ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル）エステルのアンモニウム塩、アミン塩又はアルカリ金属塩と、(b)スチレンを主成分とするビニル単量体の重合物と、(c)前記の(a)とスチレンとのグラフト重合物と、(d)水性媒体とからなるものであつて、この組成物は、上記したグラフト重合物を含有するが故に、通常の乳化重合物とは異つて、水溶液とエマルジョンの中間的性質を示し、その安定性は水溶液に匹敵するのである。さらに、アルコールはスチレン系ポリマーに対して貧溶媒であるから、本発明の組成物はアルコール添加に対し安定で、すぐれたアルコール稀釈性を発揮するに至るものと考えられる。スチレンを使用せずに他のビニルモノマーのみを使用した場合は、充分なアルコール稀釈性が得られない。又ポリスチレン系エマルジョンは一般に乾燥性、耐水性が特に良好なものである。

このような諸性質が合理的に組合わされる結果本発明の高分子組成物は、機械的安定性、アルコール稀釈性、乾燥性、耐水性等の諸性質が優れたものとなり、水性インキ、水性クリヤーコーティング剤等の用途に使用して満足すべき結果が得られるものと推察し得るのである。なお乳化重合は公知の通常の乳化重合技術に従つて行えばよい。

本発明において乳化剤は、前記乳化剤の外に他のノニオン性、アニオン性又はノニオン・アニオン両性の乳化剤を併用することは差支えない。又、ビニルモノマーとしてスチレンの外、これと共重合性を有する他のビニルモノマーを併用することも差支えない。しかしながら、乳化剤の主成分として必ずマレイン酸モノ-（ポリオキシエチレンアルキルエーテル）エステル又はマレイン酸モノ-（ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル）エステルのアンモニウム塩、アミン塩あるいはアルカリ金属塩を使用すること、ビニル

モノマー主成分として必ずスチレンを使用すること、この両者の組合せを必須の要件として、本発明の高分子組成物は、はじめて本発明の目的を満足せしめることができるのであつて、この点は本発明者によつてはじめて明らかとされた点である。

以下具体例を示すが、それらは本発明の範囲を制限するものではない。

参考例 1 (本発明の乳化剤の製造法)

ポリオキシエチレンオレイルエーテル (エチレンオキサイド付加モル数 14) 17.68g (0.2 モル)、無水マレイン酸 1.96g (0.2 モル) を 500ml、四つ口フラスコに仕込み、95℃で 2 時間反応する。反応物は酸価 58.2 (半エステル理論酸価 57.1) を有する褐色透明な粘稠液である。

参考例 2 (本発明の乳化剤の製造)

1) ポリオキシエチレンオレイルエーテル (エチレンオキサイド付加モル数 9) 分子量 664

計、窒素ガス導入管を挿入した 500ml 四つ口フラスコに仕込み、溶解する。少量の 10% アンモニア水を添加し、pH 6.5 に調整する。スチレン 70g を加え、窒素ガスを導入し、乳化させる。過硫酸アンモニウム 0.1g を含む水溶液 3g を加え、次いで重亜硫酸ソーダ 0.1g を含む水溶液 3g を加える。その後 40~70℃で 8 時間重合する。途中触媒添加 4 時間後、過硫酸アンモニウム 0.1g を含む水溶液 3g を追加する。不揮発分 40.8%、外観上粒子径の非常に小さい安定なエマルジョン組成物 (1) 187g を得た。

実施例 2

実施例 1 のスチレン 70g に代え、スチレン 56g、~~17.7118g~~ 1.4g を用いて同様に操作し、不揮発分 41.0%、外観上粒子径の非常に小さい安定なエマルジョン組成物 (2) 187g を得た。

比較例 1

実施例 1 に於ける乳化剤に代え、ポリオキシ

特開 昭 52-134658(3)

ロ) ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (エチレンオキサイド付加モル数 28) 分子量 1452

ハ) ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (エチレンオキサイド付加モル数 12) 分子量 748

上記イ) ロ) ハ) のノニオン系界面活性剤のそれぞれを、無水マレイン酸と参考例 1 の如く等モル反応せしめ、本発明に使用する 3 種の乳化剤を得た。それぞれの酸価は次の通りであつた。

| 使用ノニオン系 界面活性剤 | 酸 価 | (半エステル理論酸価) |
|------------------|------|-------------|
| イ) | 74.5 | 73.6 |
| ロ) | 37.1 | 36.2 |
| ハ) | 67.0 | 66.3 |

実施例 1

参考例 1 において調製したポリオキシエチレンオレイルエーテル (エチレンオキサイド付加モル数 14) と無水マレイン酸との等モル反応物 7g、水 100g を攪拌機、水冷コンデンサー温度

エチレンオレイルエーテル (エチレンオキサイド付加モル数 14) 63g と無水マレイン酸 0.7g を用い同様に操作したところ多量の凝集物を生じ、安定なエマルジョンは得られなかつた。

実施例 3

実施例 1 に於ける乳化剤に代え、参考例 2 ハ) のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (エチレンオキサイド付加モル数 12) と無水マレイン酸との等モル反応物 7g を用いて実施例 1 と同様に操作し、不揮発分 41.0%、外観上粒子径の非常に小さい安定なエマルジョン組成物 (3) 187g を得た。

実施例 4

実施例 1 に於ける乳化剤に代え、参考例 2 イ) のポリオキシエチレンオレイルエーテル (エチレンオキサイド付加モル数 9) と無水マレイン酸との等モル反応物 7g を用いて他は実施例 1 と同様に操作し不揮発分 40.9%、外観良好、

安定なエマルジョン組成物(4) 188 gを得た。

実施例 5

実施例 1 に於ける乳化剤に代え、参考例 2-ロ) のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(エチレンオキサイド付加モル数 28) と無水マレイン酸との等モル反応物 7 g を用いて他は実施例 1 と同様に操作し、不揮発分 41.0%、外観上粒子径の小さい安定なエマルジョン組成物(5) 187 gを得た。

試験例

上記実施例 1~5 の組成物及び下記対照例(1)~(3)の組成物につき試験を行った。

対照例(1) ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸塩系乳化剤 7 g を用いて実施例 1 と同様に調製したスチレン系エマルジョン組成物。

対照例(2) ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系乳化剤 3.5 g 及び

ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸塩系乳化剤 3.5 g を併用して実施例 1 と同様に調製したスチレン系エマルジョン組成物。

対照例(3) 市販スチレンマレイン酸系樹脂(星光化学工業製ハイロスメ-1227)をアンモニア水で溶解した水性ワニス(樹脂分 25%、pH 9.2)。

1) 組成物の機械的安定性、アルコール希釈性の試験

・機械的安定性試験

組成物 100 g を 200 ml 広口ビンに採り、スクリュー型攪拌機により常温で 2000 r.p.m. で 5 分間処理し、凝析物の発生を観察する。

評価 ○: なし △: 少ない ×: 多い

アルコール希釈性試験

組成物 10 g をビーカーに採り、インプロ

ビルアルコールを加え、凝析物を生じる迄のアルコール添加量(%) 対組成物重量)

評価 ◎: 20 以上 ○: 10~20 △: 5~10

×: 5 未満

結 果

| | 機械的安定性 | アルコール希釈性 |
|---------------|--------|----------|
| 実施例 1 の組成物(1) | ○ | ◎ |
| 実施例 2 の組成物(2) | ○ | ○ |
| 実施例 3 の組成物(3) | ○ | ◎ |
| 実施例 4 の組成物(4) | ○ | ◎ |
| 実施例 5 の組成物(5) | ○ | ○ |
| 対照例(1)の組成物 | × | × |
| 対照例(2)の組成物 | △ | × |
| 対照例(3)の組成物 | ○ | ◎ |

2) 組成物のインキ適性試験

・ベースインキの調製

対照例(3)の水性ワニス 176 g、顔料(シアニブルー) 24 g をインキ練合試験機(三

井製作所製アトライター)により 200 r.p.m. で 1 時間練合する。

インキ適性試験

上記ベースインキ 10 部、供試組成物 10 部、及びインプロビルアルコール 2 部を混合し、パーコーター NQ 8 によりジュートライナーに展色する。その時の付着性、乾燥性及び乾燥塗膜の耐水性について試験する。付着性(転移性)は“泳ぎ”の有無により乾燥性は指触により耐水性は湿ガーゼにより軽く摩擦することにより評価する。

評価 ○: 良好 △: 普通 ×: 不良

結 果

| | 付着性 | 乾燥性 | 耐水性 |
|---------------|-----|-----|-----|
| 実施例 1 の組成物(1) | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 2 の組成物(2) | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 3 の組成物(3) | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 4 の組成物(4) | ○ | ○ | ○ |

| | | | |
|-------------|---|---|---|
| 実施例5の組成物(5) | ○ | ○ | ○ |
| 比較例(1)の組成物 | × | △ | ○ |
| 比較例(2)の組成物 | △ | △ | ○ |
| 比較例(3)の組成物 | ○ | × | △ |

・イソプロピルアルコール添加により凝析物を生じるためアルコールの添加を省略した。

星光化学工業株式会社

代理人 吉 井 典

特開 昭52-134659(5)
手 続 補 正 書 (自発)

昭和51年 6 月 9 日

特許庁長官殿

(特許庁審査官

殿)

1. 事 件 の 表 示

昭和51年 特 許 願 第 5 1 3 1 7 号

2. 発 明 の 名 称

高分子水性組成物及びその製造法

3. 補 正 を す る 者

特許出願人

兵庫県明石市立石1-1-1

星光化学工業株式会社

代表者 能 伸 文 夫

4. 代 理 人

兵庫県明石市立石1-1-1(〒673)

星光化学工業株式会社内

吉 井 典

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

特許庁

2行削除

6. 補 正 の 対 象

51.6.9

出願第二種

明細書中「発明の詳細な説明」の欄

7. 補 正 の 内 容

(1) 明細書第12頁第7行の「ハイロスメー」を

「ハイロスX-」と訂正する。

(2) 同第15頁第2～4行の「比較例」を「対照例」

とそれぞれ訂正する。